

METHOD OF MAKING HIGHLY FILLING ACRYL PRODUCTS

Patent number: JP54010394
Publication date: 1979-01-25
Inventor: REONAAO HARISU SUMIREI; HAWAADO RII
TEIGERAA
Applicant: ROHM & HAAS
Classification:
- **international:** C04B26/06; C08F265/06; C08K3/00; C08L33/10;
C04B26/00; C08F265/00; C08K3/00; C08L33/00;
(IPC1-7); C08F2/02; C08F2/44; C08F220/12
- **european:** C04B26/06; C08F265/06; C08K3/00P5; C08L33/10
Application number: JP19780052610 19780501
Priority number(s): US19770793229 19770502

Also published as:

US4183991 (A1)
NL7804689 (A)
GB1597213 (A)
FR2389645 (A1)
ES469321 (A)

more >>

BEST AVAILABLE COPY

Report a data error here

Abstract not available for JP54010394

Abstract of corresponding document: **US4183991**

Disclosed herein is a process for preparing highly filled acrylic articles comprising: (a) providing a solution of an acid-functional acrylic polymer-in-monomer solution; (b) mixing into said solution a catalytic amount of polymerization promoter system; (c) blending into said mixture 40 percent to 80 percent inert particulate filler to form a casting mixture; (d) introducing said casting mixture to a mold; and (e) curing said molded casting mixture; whereby the viscosity of said casting mixture is controlled and the settling of said filler is minimized by the presence of units from said carboxylic acid in said polymer.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩日本国特許庁

⑪特許出願公開

公開特許公報

昭54-10394

| | | | | |
|------------------------|------|---------------|---------|------------------|
| ⑥Int. Cl. ² | 識別記号 | ⑦日本分類 | 庁内整理番号 | ⑧公開 |
| C 08 F 220/12 | | 26(3) C 162.1 | 6358-4J | 昭和54年(1979)1月25日 |
| C 08 F 2/02 | | 26(3) C 15 | 6358-4J | |
| C 08 F 2/44 // | | 26(3) A 16 | 6358-4J | 発明の数 1 |
| (C 08 F 220/12 | | 26(3) A 103 | 6358-4J | 審査請求 未請求 |
| C 08 F 220/04) | | | 6358-4J | |

(全12頁)

⑤高度充てんアクリル系物品の製造方法

①特 願 昭53-52610

②出 願 昭53(1978)5月1日

優先権主張 ③1977年5月2日④アメリカ国
(US)⑤793229

⑦発 明 者 レオナード・ハリス・スミレイ
アメリカ合衆国ペンシルバニア
州ジェンキンタウン・ルランフ
エア・ロード814

同 ハワード・リー・ティゲラー

①出 願 人 ローム・アンド・ハース・コン
パニー

アメリカ合衆国ペンシルバニア
州フィラデルフィア・インディ
ペンデンス・モール・ウエスト
(番地なし)

④代 理 人 弁理士 浅村皓 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

高度充てんアクリル系物品の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) (a) 単量体中重合体溶液を提供し、その中で
(i) 当該重合体は C_{1-8} アルキル メタアクリ
レート、又はその混合物の少なくとも50重
量%及び共重合可能なエチレン性不飽和カルボ
ン酸0.01ないし8重量%から成る混合物を重
合したものであり、かつ (ii) 当該単量体が
 C_{1-8} アルキル メタアクリレート又はその
混合物であり、
(b) 当該溶液中に重合促進剤系の触媒的量を混
合し、
(c) 上記(b)からのその混合物に全体の量を基準
にして不活性粉末状充てん剤40%ないし80
%を混和して流し込み成形用混合物を形成し、
(d) 当該流し込み成形用混合物を型に導出し、
かつ
(e) 当該流し込み成形用混合物を硬化させる、

ことから成る高度に充てん剤を含有するアクリル
系物品を製造するための方法であつて、その際当
該流し込み成形用混合物の粘度を制御し、当該充
てん剤の沈降を当該重合体中に当該カルボン酸の
ある単位を存在させることによつて最小にさせる
ことを特徴とする高度充てんアクリル系物品の製
造方法。

(2) その中の共重合可能エチレン性不飽和カルボ
ン酸がメタアクリル酸及びアクリル酸から群から
選ばれる上記第(1)の項に記載の方法。

(3) その中の重合体が C_{1-8} アルキル アクリレ
ート、スチレン、アルキル スチレン、酢酸ビニ
ル、アクリロニトリル及びメタアクリロニトリル
から成る群から選ばれた化合物を更に含有する混
合物から重合される上記第(1)の項に記載の方法。

(4) その中の単量体が C_{1-8} アルキル アクリレ
ート、スチレン、アルキル スチレン、酢酸ビニ
ル、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、
メタアクリル酸及びアクリル酸からなる群から選
ばれた化合物を更に含有している上記第(1)の項に

記載の方法。

(5) その中の溶液が1:9ないし1:1の重合体:単量体比を構成している上記第(1)の項に記載の方法。

(6) その中の重合促進剤系がフリーラジカル重合触媒の群から選ばれた少なくとも一つの重合開始剤を流し込み成形用混合物を基準にして100分の約0.01ないし1を含有している上記第(1)の項に記載の方法。

(7) その重合促進剤系が離型剤、増粘剤、紫外線吸収剤及び重合調整剤から成る群から選ばれた1種又はそれ以上種の成分を更に含有する上記第(6)の項に記載の方法。

(8) その中の不活性充てん剤が水和アルミナ、炭酸カルシウム、粘土、シリカ、ケイ酸塩類、金属酸化物及びマグネシウム酸塩化物から成る群から選ばれる上記第(1)の項に記載の方法。

(9) その中の流し込み成形用混合物が不透明化剤、顔料及び装飾用添加剤から成る群から選ばれた1種又はそれ以上種を更に含有する上記第(1)の項に

3

に導入された場合にその表面がそれにさらされるようにその型に取付けられた転写フィルム表面を含むものの一つの表面と結合している上記第(2)の項に記載の方法。

(10) その中でその流し込み成形用混合物が約20℃ないし130℃の温度において大気圧ないし約2,000 psiの高圧力の下で約1ないし24時間加熱して硬化させる上記第(1)の項に記載の方法。

(11) (a) 単量体中全流し込み成形用混合物100部当り重合体約30ないし50部溶液を提供し、その中でその溶液は重合体10ないし50重量%を含有し、かつその中で(i) その重合体は、いずれかの C_{1-8} アルキルメタアクリレート又はその混合物の80ないし99.9重量%及び共重合可能エチレン性不飽和カルボン酸0.1ないし5重量%、混合物を100%とするための、いずれかの C_{1-8} アルキルアクリレート又はその混合物からなる残部との混合物を重合したものであり、そしてその中の(ii) 単量体はいずれかの C_{1-8} アルキルメタアクリレー

記載の方法。

(12) その中の流し込み成形用混合物が無機質の、セルロース質の及び合成有機質の繊維から成る群から選ばれた繊維状補強剤を流し込み成形用混合物全体を基準にして約30重量%までを更に含有する上記第(1)の項に記載の方法。

(13) その中の溶液がアルキレン、ジメタアクリレート、トリメタアクリレート、シアクリレート及びトリアクリレート、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート及びシアリルフタレートから成る群から選ばれた共重合可能なポリエチレン性不飽和化合物を、流し込み成形用混合物全体を基準にして、0.01ないし1%を更に含有している上記第(1)の項に記載の方法。

(14) その中の型が密閉型セル、有蓋開口セル、開口型(open face)、圧縮成形用、射出成形用、又は連続流し込み成形用である上記第(1)の項に記載の方法。

(15) その中で当該型が平滑型表面、エンボス型表面(浮出型表面)及び流し込み成形用混合物が型

4

ト又はその混合物から成るものであり、

(b) 当該液中に、少なくとも1種の重合開始剤を含む重合促進剤系を全流し込み成形用混合物100部当り0.01ないし1.0部及び共重合可能ポリエチレン性不飽和化合物を全流し込み成形用混合物を基準にして0.1ないし0.5重量%を混合し、

(c) 上記(b)からの混合物に全流し込み成形用混合物100部当り不活性充てん剤約50ないし70部を混和して流し込み成形用混合物を形成し、次いで当該流し込み成形用混合物を、閉じ込められている揮発性ガス類を除去するために約25ないし30 psigの減圧にし、

(d) 当該流し込み成形用混合物を密閉した型に導入し、かつ

(e) 当該流し込み成形用混合物を約50℃ないし60℃において約3ないし5時間、その後約130℃において約1ないし4時間大気圧ないし約2,000 psiの圧力の下で硬化させ、そして型から外す前に約70℃ないし80℃にま

で冷却する、

ことを特徴とする上記第(II)の項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高度に充てんされたアクリル系物品を製造する方法及びそれによつて製造された物品に關するものである。更に詳細にはそれは高度の難燃性、煙の低発生性、取扱ひ及び製作の容易さ、耐薬品性及び耐汚損性、及び有限の厚さ制御を特徴とするアクリル系シートを製造する方法に關するものである。そのようなシートは浴室、台所の表装材料及び種々の屋内及び屋外建築的使用のような色々の用途がある。充てん剤は価格低下、補強、難燃性及び大理石様外觀を与えるために樹脂類に添加する。難燃化及び価格低下のためには充てん剤の高水準が望ましい。充てん剤の低いし中程度水準では粘度が低く、そして密度の高い充てん剤粒子の沈降が急速に起きる。充てん剤の水準が増加するにつれて粘度が急速に増加して混合物はナクソトロビイ的になつて、その結果充てん剤の入つた樹脂ペーストは取扱ひが困難になり、

7

(a) 単量体中重合体溶液を提供し、(その中で)
(i) 当該重合体は C_{1-8} アルキル メタアクリレート又はその混合物最低50重量%及び共重合可能エチレン性不飽和カルボン酸 0.01重量%ないし8重量%から成る混合物から重合したものであり、かつ (ii) 当該単量体は C_{1-8} アルキル メタアクリレート又はそれらの混合物最低50重量%から成るものである)

(b) 当該溶液中に重合促進系の触媒的分量を混合し、

(c) 上記(b)からの混合物に全量を基準として40%ないし80%の不活性粉末状充てん剤を混合して流し込み成形用混合物を形成し、

(d) 型に当該流し込み成形用混合物を導入し、かつ

(e) 当該型に流し込んだ成形用混合物を硬化^{せる}することと形成される高度充てんアクリル物品を製造する改良法を特徴とする本発明によつて達成され、その際に当該流し込み成形用混合物の粘度をその重合体中の当該カルボン酸からのユニットの存在

特開昭54-10394(3)

分岐がやはり問題である。ある改良がキャメロン (Cameron) の米国特許第 3,780,156 号明細書中に与えられており、それには単量体混合物中充てん剤含有重合可能重合体の重合可能混合物の粘度を、脂肪族1価酸である、粘度改良剤を添加することによつて減少させる方法が記載されている。

高度に充てん剤を加えたアクリル系物品を製造する改良法を提供することが本発明の一つの目的である。

高度に充てん剤を加えたアクリル系シートを製造する改良法を提供することが今一つの目的である。

更に今一つの目的は改良された高度充てんアクリル物品を提供することである。

更に別の目的は本発明の方法によつて改良した高度充てんアクリルシートを提供することである。

これらの目的及びやがて明瞭となるであろう他の目的は、

8

によつて制御して当該充てん剤の沈降を最小にする。今一つの見解では本発明はすぐ上に開示した方法によつて高度に充てん剤を加えたアクリル系シートを製造する改良法を包含している。更に今一つの観点からは本発明はこの方法によつて生産された物品を包含している。更に別の観点では本発明はこの方法によつて生産したシートを包含している。

前記のように本発明の中で用いる重合体はいずれかの C_{1-8} アルキル メタアクリレート、又はそれらの混合物の少なくとも50重量%及びメタアクリル酸及びアクリル酸からなる群から選ばれた共重合可能なエチレン性不飽和カルボン酸の0.01重量%ないし8重量%で構成される混合物から重合する。当該混合物の100%に不足する部分は C_{1-8} アルキル アクリレート、スチレン、アルキルスチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル及びメタアクリロニトリルから成る群から選ばれた共重合可能な化合物の1種又はそれ以上種を含んでいる。この発明の中で用いられる重合体は

分子量約20,000ないし100,000であるのが好ましい。更に好ましいのはその重合体の分子量が約40,000ないし90,000であることである。その重合体の分子量が約50,000ないし80,000であるのが最も好ましい。就くべきことに熱可塑性重合体の中に酸部分の存在は高度にはテクトロビイ的でない分散物を与え、アクリル系重合体中の酸の小量の存在は充てん剤を含む流し込み混合物に低い粘度と低い沈降性との最適の組合せを与える。アクリル系重合体の分子量と酸の水準とは相互関係があると信じられているが、この相互関係のあることは完全には理解されていない。したがって本発明の改良は、その重合体中の酸のある水準を保持しながら単量体中重合体溶液中の重合体の濃度を調節するか又は単量体中重合体溶液中のある重合体濃度を保持しながら重合体中の酸の水準を調節するか、又は単量体中重合体溶液中の重合体濃度及び重合体中の酸の水準の両方を同時に加減することによつて達成できる。

単量体中重合体溶液の単量体はいずれかの

11

腐敗化物及び腐敗化マグネシウムから成る群から選ばれたものである。本発明のより好ましい不活性充てん剤は水和アルミナ及び炭酸カルシウムから成る群で構成されている。水和アルミナは最も好ましい不活性充てん剤である。

本発明の流し込み成形用混合物は全量を基準にして不活性粉末状充てん剤を40ないし80多を含有している。より好ましくはその鑄型成形用混合物は不活性充てん剤約50ないし70多を含有している。最も好ましくはその流し込み成形用混合物が約60ないし67多の不活性充てん剤を含有していることである。

この発明方法で製造された品物を更に強くするために流し込み成形用混合物は繊維状補強剤を更に含有することができる。適当な繊維材料は、例えばガラス繊維又はグラファイト繊維のような無機繊維、例えばジュート、サイザル及びパガスのような天然繊維及び、例えばナイロンのような合成有機繊維から成る群から選ばれたいずれかの材料でありうる。繊維状材料が使用される場合は

13

C₁₋₈ アルキル メタアクリレート又はその混合物の少なくとも50重量多を含有して全部100重量多に対する当該単量体以外の残部はC₁₋₈ アルキル アクリレート、ステレン、アルキル ステレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、メタアクリル酸及びアクリル酸で構成される群から選ばれた1種又はそれ以上種の共重合可能な化合物を含んでいる。

その単量体中重合体溶液は全流し込み成形用混合物を基準にして、アルキレン性ジメタアクリレート、トリメタアクリレート、ジアクリレート及びトリアクリレート、ジビニル ベンゼン、トリアリル シアヌレート及びジアリル フタレートから成る群から選ばれた共重合可能なポリエチレン性不飽和化合物の0.01ないし1.0多を更に含有できる。本発明の方法の単量体中重合体溶液は1:9ないし1:1の重合体:単量体比率をもっている。

本発明の不活性粉末状充てん剤は水和アルミナ、炭酸カルシウム、粘土、シリカ、ケイ酸塩類、金

12

それは加えられた繊維材料を含む得られた繊維含有流し込み成形用混合物の約30重量多の量でその流し込み成形用混合物に添加する。

本発明に用いられる重合促進剤系はフリーラジカル重合触媒の群から選ばれた少なくとも1種類の重合開始剤を、全流し込み成形用混合物を基準にして100に対して約0.1ないし1.0部を包含している。この重合促進剤系は更に全流し込み成形用混合物を基準にして1種又はそれ以上の離型剤混合物を100分の約0.01ないし0.5部、非イオン性及びアニオン性表面活性剤の群から選ばれた湿潤剤を100分の約0.01ないし0.5部、紫外線吸収剤を100分の約0.01ないし1.0部、及び重合制御剤を100分の約0.001ないし0.01部含有する。本発明に用いられる離型剤は脂肪族モノアシド類、及びジアシド類(例えばゼレク[®] UN [Zelex[®] UN])、レシチン、スルホサクシネート(例えばエアロゾル[®] OT (Aerosol OT))及びステアリン酸を含むいずれかの公知の市場で入手できる薬剤から選択でき

14

る。特別に有用である湿潤剤はエトキシ化アルキルフェノール類〔例えば9-10のOPE数を有するトリトン[®]X-100 (Triton[®]X-100)〕から選ばれた1員である。特別に有用である紫外線吸収剤は市場でチヌビン[®]P (Tinuvin[®]P)として入手できるヒドロキシフェニル置換ベンゾトリアゾールである。有用な重合制御剤の例はテルビノレン(単環テルビンの1種)として知られた物質である。好ましくは重合促進剤系が過酸化物質類から選ばれた少なくとも1種の重合触媒を含有することである。適当な過酸化性触媒の例はt-ブチルパーオキシビバレート、アセチルパーオキシド、そしてt-ブチルパーアセテート(それぞれ市場で、ルパソール[®]11 (Lupersol[®]11)、APO[®]-25及びルパソール[®]70 (Lupersol[®]70)の名前で入手できる。)である。

この中で使用する「型」という用語はいずれの型及び流し込み成形用表面を含んでいる。好ましくは、本発明の方法に用いる型が密閉式セル装置、

15

なかつたりのアイソタクティック(メチルメタアクリレート)ベースの膜厚物、及びホワイトパーサンド(white bar sand)、赤色レンガ粉及び灰色の灰塵(シンダーダスト)で構成される群から選ばれた1種又は多種の成分を混合することによつて本発明の方法によつて製造されたシートに色々の装飾を与えることができる。上記のアイソタクティックポリ(メチルメタアクリレート)膜厚物を混合させる特別に有効な方法がV.J.カニングガム(Cunningham)の米国特許第3,050,785号明細書中に開示されている。純消し面はその流し込み成形混合物に「フラッティング剤(つや消し剤)」を混合するか、流し込み前に型に純消し表面転写用フィルムを適用するか、又はそのシートの形成後処理によつて達成できる。しゅす風仕上げはそのシートを約120℃ないし150℃において0.1ないし0.25時間後加熱することによつて得ることができる。エンボシング(浮彫)又は彫造的表面は流し込み前にその型に適当な転写紙又はフィルムを使用するか又

有蓋開口式セル(capped open cell)装置、開口型(Open-face mold)、圧縮成形用型、射出成形用型、及び逆梳流し込み成形用装置から成る群から選ばれた1員で構成されることである。密閉式セル装置には通常のオープン-キャストインゴペレーション(炉内流し込み成形作業)及び垂直方法によるシート製造に用いられる装置が含まれる。

本発明の実施に特別に好ましいのは密閉式セル型がガラスで作られている密閉式セル流し込み重合方法である。密閉セル流し込み重合を実施する場合にはその密閉式セル型に流し込み成形用混合物を導入する前に閉じ込められている揮発性ガスを除去するために約25ないし30 psigの減圧に流し込み成形用混合物をすることが好ましい。

本発明の方法を実施する場合に各種の色、模様及び表面構造にするために種々の技術を使用することができる。その流し込み成形用混合物に不透明化剤、顔料、金属薄片、大理石風にするか、又は融染化するための顔料を入れたり、あるいは入れ

16

は適当にエンボスされた又は構造された表面を有する型を使用することによつて達成できる。

本発明によつて製造されたシートの強度を増加させるために、その流し込み成形用混合物は繊維状補強剤を更に含有してもよろしい。その繊維は、例えばガラス、ホウ素ウイスキー及びグラファイトのような無機質繊維、例えばジュート、シサル及びバガスのようなセルロース質繊維及び、例えばナイロンのような合成有機質繊維類で形成された群から選ぶことができる。それを使用する場合にはこの中で前に開示した充てん剤に対する単位体中重合体溶液の相対比は維持しながら、全流し込み成形用混合物を基準にして約30重量%までの量の繊維を包含することができる。

本発明方法は約0.1ないし4.0インチの厚さを有する充てん剤を含むアクリル系シートの製造に有用である。好ましいのは、本発明が厚さ約0.1ないし1.0インチの充てん剤を有するアクリル系シートの製造に有用であることである。

厚さ約0.125ないし0.750インチの厚みを

有し、そのシート厚さ許容値±0.020インチないし±0.040インチを有する充てん剤を有するアクリル系シートを提供するための密閉セル流し込み重合作業に本発明を実施することは特に好ましい。

更に好ましい実施態様において、本発明は、

(a) 単量体中全流し込み成形用混合物100部当り重合体約30ないし50部溶液を提供し、その中でその溶液は重合体10ないし50重量多を含有し、その際(i) 当該重合体はいずれかの C_{1-8} アルキルメタアクリレート又はその混合物80ないし99.9重量多、共重合可能なエチレン性不飽和カルボン酸0.1ないし5.0重量多、混合物の100重量多を与えるための残部がいずれかの C_{1-8} アルキルアクリレート又はその混合物で構成される混合物から重合されたものであり、そして(ii) その中で単量体がいずれかの C_{1-8} アルキルメタアクリレート又はその混合物であり、

(b) 当該溶液中に、全流し込み成形用混合物

19

い煙の発生、仕事場での取扱の易さ、高い化学的及び汚れ抵抗、厚さの精度、及び浴室、台所及び色々の屋内及び屋外建築的適用に用いての装飾可能性を特徴とする約0.1ないし4.0インチの厚さを有する、そして特別に約0.1ないし1.0インチの厚さを有する高粘度に充てん剤を有するアクリル系シートの製造に役立たせた場合に有利である。この中で上記に述べたように、シート製品を造るいずれの成形技術も用いることができるけれども、本発明の目的はセル流し込み重合技術、殊に密閉セル流し込み重合技術によつて有利に達成することができ、その際に所望の上記の性質のいずれの組合せもそのシートに選択的に付与することができる。その上この中に開示する本発明に発泡性重合可能な不活性物充てんアクリル系組成物の技術を適用することができる。本発明の改良方法は諸目的を成し遂げ、その中で充てん剤を沈降させないで混合物（すなわち流し込み成形用混合物）の低い粘度特性を最適化し、比較的短かいかきませ時間で流し込み成形用混合物諸成分の均一分布を

特開昭54-10394(6)

100部当り、少なくとも1種の重合開始剤を含有する重合促進剤系0.01ないし1.0部及び全流し込み成形用混合物も基準にして0.1ないし0.5重量多の共重合可能ポリエチレン性不飽和化合物を混合し、

(c) 上記(b)からの当該混合物に全流し込み成形用混合物100部当り不活性充てん剤約50ないし70部を混和させて流し込み成形用混合物を形成し、次いで閉じ込められた揮発性ガス類を除去するため、約25ないし30 psig の減圧にその流し込み成形用混合物をさせ、

(d) 当該流し込み成形用混合物を密閉式セル型に導入し、次いで、

(e) 当該流し込み成形用混合物を約50℃ないし60℃において約3ないし5時間、その後約130℃において約1ないし4時間硬化させ、そして次に型から取り出す前に約70℃ないし80℃にまで冷却する

ことを特徴とする。

本発明の改良された方法は、優れた難燃性、低

20

さを、粘度のより高い流し込み成形用混合物に付随する流し込み成形用混合物の重合体成分に対する悪効果を避けるための特殊のかきませ装置の要求を取り除き、要求される短い密閉セル充てん時間を満足させる処理可能性のための好適流動性を完成し、比較的急速なサイクルの中で、適用遂行規準を果すようなシート生産の所望の反応動力学を確立し、そして密閉セル流し込み、重合技術による充てん剤含有アクリル系シートの製造の中で装飾多能性が明示される。

本発明の充てん剤を含有するアクリル系シートは従来の方法を用いて、例えばアスベスト-セメントボードのような基材に装面材として取り付け、色々の鑑、好ましくはカーバイド先端翼を有しているもので切断することができ、穴あけ、えぐり、削り、砂みがき、やすりかけ、及び研磨などのできるパネルを与える。比較的大きい厚さ、例えば0.25ないし1.0インチの充てん剤含有アクリル系シートは基材なしで使用でき、実施例29に例示したように好適に選ばれた離型特性を

有する型を使用してこの厚さのシートを本発明の方法によつて容易に製造する。

次の実施例は本発明のほんのわずかなだけの実施例を明示するためのものであつて、これによつて本発明の範囲を制限すると思はれるべきではない。外に助りがない限り部及び多は重量部及び重量多である。この実施例中の略語は次のとおりである。MMA = メチル メタアクリレート、PMMA = ポリ メチル メタアクリレート、EA = エチル アクリレート、MAA = メタアクリリック アシド、BMA = ブチル メタアクリレート、BODMA = 1, 3 - ブチレン グリコール ジメタアクリレート。前記のように次の実施例中に使用した市販の薬品類はゼレック® UN (Zelex® UN)、脂肪族の1価の酸、チヌビン® P (Tinuvin® P)、ヒドロキシ フェノール置換ベンゾチアゾール、及びトリトン® X-100、OPE 値 9-10 を有するエトキシ化 アルキル フェノールである。

実施例 1-9

重合体の中に共重合可能なエチレン性不飽和カルボン酸の混合が高度に充てん剤を加えた単量体中重合体溶液及びその流し込み成形用混合物（当該溶液は更に重合促進剤系を含有している）の粘度をその充てん剤を沈降させずに予期しなかつたほど有意義に減少させるという本発明の改良点を確証するために一連の充てん剤含有溶液を製造し、その中で重合体を緩含有（実施例 2、3、5、7 及び 9）及び酸を含まない（実施例 1、4、6 及び 8）重合体及び共重合体の群から選らび、その充てん剤含有溶液の粘度を測定して比較した。重合体のこれらの二つのタイプの模範的なものは次のとおりである。

| 実験 番号 | 溶 液 (単量体：重合体 = 75 : 25) | 表 I | | ブルックフィールド RVF 粘度計 4号 スピンドル | |
|----------|----------------------------------|-------------------|---------|-------------------------------|-------------|
| | | 充てん剤 ^a | 溶液：充てん剤 | 2 rpm | 20 rpm |
| | | | | | |
| 1 | MMA/p(MMA) | アルコア C-331 | 35 : 65 | 90,000 cps | >10,000 cps |
| 2 | MMA/(MMA/MAA, 2%)cp ^b | アルコア C-331 | 35 : 65 | 500 cps | 500 cps |
| 3 | MMA/(MMA/MAA, 1%)cp | アルコア C-331 | 35 : 65 | ~100 cps | 290 cps |
| 4 | MMA/(MMA/EA, 13%)cp | アルコア C-331 | 33 : 67 | 45,000 cps | >10,000 cps |
| 5 | MMA/(MMA/EA, 12%/MAA, 2%)cp | アルコア C-331 | 33 : 67 | 500 cps | 650 cps |
| 6 | MMA/(MMA/EA, 13%)cp | ヒドラール 710 | 50 : 50 | 94,000 cps | >10,000 cps |
| 7 | MMA/(MMA/EA, 12%/MAA, 2%)cp | ヒドラール 710 | 50 : 50 | 1,250 cps | 500 cps |
| 8 | MMA/p(MMA) | カメル ホワイト | 40 : 60 | 42,500 cps | 9,600 cps |
| 9 | MMA/(MMA/MAA, 2%)cp | カメル ホワイト | 40 : 60 | 250 cps | 200 cps |

^a アルコア C-331 = 水和アルミナ、粒径 = 8.0 μ (ミクロン)

ヒドラール 710 = 水和アルミナ、粒径 = 0.5 μ

カメル ホワイト = 炭酸カルシウム、粒径 = 2.0 μ

^b cp = 共重合体

(25)

実施例 1

酸を含有していない重合体は次の単量体系から製造した。

| 成 分 | 重量部 |
|--------------|--------|
| MMA | 97.93 |
| n-ドデシルメルカプタン | 2.01 |
| 過酸化ラウリル | 0.0398 |
| 過酸化アセチル | 0.0465 |
| 過酸化t-ブチル | 0.0070 |
| 2.8% シウ酸水溶液 | 0.0025 |

実施例 2

酸含有重合体は次の単量体系から製造した。

| 成 分 | 重量部 |
|--------------|--------|
| MMA | 95.92 |
| MAA | 2.01 |
| n-ドデシルメルカプタン | 2.01 |
| 過酸化ラウリル | 0.0398 |
| 過酸化アセチル | 0.0465 |
| 過酸化t-ブチル | 0.0070 |
| 2.8% シウ酸水溶液 | 0.0025 |

26

充てん剤を含有するアクリル系シートの前記の研究室的実験から水和アルミナ60ないし70重量%、及び架橋性単量体0.2ないし0.4重量%を含有する調合を基礎にした試験混合物が望ましい引火性、取扱いやすさ及び化学的及び物理的性質を示したもので、充てん剤含有混合物に流動特性と制御された沈降性との望ましい組合せを与えるような単量体中の最適重合体濃度を決定するために多種類のアクリル系重合体を全重量を基準にして水和アルミナ(アルコアC-331)60%及びBODMA 0.2%を充てんした単量体溶液混合物中の重合体で評価する。次の公式化(調合)に従つて、60rpmと8rpmにおいて粘度を測定するために、充てん剤含有混合物を製造する。:

$$\text{アルコアC-331} / \text{重合体} + \text{MMA} / \text{BODMA} / \text{ゼレック}^{\text{®}} \text{UN} / \text{ステアリン酸} / \text{トリトン}^{\text{®}} \text{X-100} / \text{チヌピン}^{\text{®}} \text{P}$$

$$= 60.0 / 40.0 / 0.2 / 0.12 / 0.008 / 0.008 / 0.01.$$

表IIの中の数値は粘度及び「上部透明」(top

表Iに示した溶液は重合体:単量体の比が

25:75重量部になるようにMMA中にその重合体を溶解させて製造する。水和アルミナ(粒子径の異なる、アルコアC-331及びヒドラー710)及び炭酸カルシウム(カグメルホワイト)の群から選んだ充てん剤を表Iに示したような色々の比率でその溶液中に混合する。得られた流し込み成形用混合物を高せん断卓上トップスターラーを使つてそれぞれ3分間混和する。この作業の間に温度が120°Fにまで上昇する。その混合物を次いで75°Fにまで冷却してから粘度を75°Fにおいてブルックフィールド(brookfield)粘度計型式RVFを用いて4号スピンドルを使つて2rpm及び20rpmで測定する。表Iに示された結果は酸含有重合体から製造された流し込み成形用混合物の粘度が酸を含まない重合体から製造された流し込み成形用混合物の粘度に比べて10ないし900の係数で減少していることを現わしている。

実施例10-19

27

clearing)、これによつて充てん剤含有混合物(酸を持たない重合体を含有している実施例10)先行技術が特許付けられる、の程度を示している。表IIの結果は更に酸の入っていない低分子量重合体、実施例11-13、を含有する充てん剤含有混合物が実施例10の結果と比較して低い粘度を与えることを示している。しかしながら、これら混合物の低粘度は「上部透明」のところで明瞭に知られるように充てん剤の沈降を伴う。その重合体がMAAを含有している本発明に従つて製造した低分子量重合体、実施例14-17、は予期に反して低粘度及び充てん剤の最低沈降及び特に低いチクソトロビイの組合せを発揮することを見いだした。実施例10の充てん剤含有混合物を与えるのに使つた比較的高分子量の重合体にMAAの添加、実施例18及び19、は充てん剤の沈降は減少させずに粘度の減少を示している。低い粘度、低い沈降性及び低いチクソトロビイの最適組合せは実施例15の重合体の使用で観察された。

表 II

| 実施 番号 | 重合体 組成 | 分子量 | 重合体濃度対 60/6 rpm の粘度 (cps) | | | | | | |
|----------|------------------------------|-----------|---------------------------|--------------------|------------------|----------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | | 4.0% | 6.0% | 8.0% | 8.8% | 10.0% | 12.0% | 14.0% |
| 10 | MMA/EA 99/1 | 100,000 | 500/1900 (8-16) | 1000/3500 (3-7) | 2300/6800 (2) | 3250/10,400 (1-2) | - | - | - |
| 11 | MMA/EA 96/4 | 59,000 | - | 170/500 (9) | - | - | 1430/3500 (2) | - | - |
| 12 | MMA/EA 96/4 | 25,000 | - | 150/500 (10) | - | - | 860/900 (3) | - | - |
| 13 | MMA/EA 55/45 | 60-70,000 | - | 320/800 (6) | 480/1000 (4) | - | 1250/1600 (2) | - | - |
| 14 | BMA/MMA/MAA 61.5/38.5/0.5 | 50,000 | - | 200/600 (6) | - | - | 570/1200 (5) | - | - |
| 15 | MMA/EA/MAA 84.3/12.6/2.0 | 76,000 | 100/200 (2) | 220/400 (2) | 1060/1100 (0) | - | 5200/4000 (0) | - | - |
| 16 | MMA/EA/MAA 84.3/12.6/2.0 | 45,000 | 50/500 (3-4) | - | 300/500 (3) | - | 1070/900 (0) | 4100/2900 (0) | - |
| 17 | MMA/EA/MAA 83.2/12.3/2.0 | 20,000 | 20/100 (6) | - | 90/100 (3) | - | 300/240 (2) | 540/500 (0) | 1700/1200 (0) |
| 18 | MMA/EA 99/1 +1% MAA | - | - | 1000/3200 (3) | - | 3000/8900 (2) | - | - | - |
| 19 | MMA/EA 99/1 +2% MAA | - | - | 960/2600 (3) | - | 2650/7400 (2) | - | - | - |

() = 試験温度において 2.4 時間後の「上部透明」%

(30)

実施例 20-30

A. 表 III に示されている調合を持つ流し込み成形用混合物、その中の単量体溶液中の初めの重合体の中の重合体は酸のない及び酸を含有する色々の組成物から選ばれたものであるが、その混合物から密封セル流し込み重合に続く炉内硬化技術によつて製造した充てん剤含有アクリル系シート物理的性質を表 III に示す。実施例 23、26 及び 27 は本発明に従つて製造したシートを表わし、実施例 20-22、24-25 及び 28-30 は比較のシートを表わす。これらの実施例では流し込み成形用混合物は独立に 14 × 14 × 0.125 インチ及び 20 × 28 × 0.125 インチのポリビニルアセテートで被覆したビニル用スペーサー及び金属製型用クリップを有する調節されたガラスセル型に導入する。一対になつた型を直接に炉の中に入れ次いで 60℃ で 3 時間硬化させた後 120℃ で 2 時間おいた。冷却後得られたシートをガラス型をとつて取り出す。流し込み成形用混合物中に酸含有重合体の使用で観察された一つの

困難は型に対する粘着性が増すことでガラス型から生成物のシートの分離がむづかしい「剥離」問題の原因となる。この困難はその流し込み成形用混合物中に離型剤の混入で直せる。本発明による実施例 27 のシートの製造は実施例 20-30 のそれぞれの製造の代表であつて、次にそれを十分詳細に記載する：

B. 実施例 27

適当な混合容器に MMA 単量体 33.20 部を仕込みそして仕込んだものを約 20 ないし 30 rpm でかきまぜる。そのかきまぜた MMA 中にステアリン酸 0.20 部を溶解する。この溶液に重合体 (MMA/EA/MAA = 84.3/12.6/2.0) 6.80 部、BGDMA 0.20 部、ゼレック® UN 0.12 部、チヌピン® P 0.01 部及びテルビノレン 0.001 部を仕込み得られた溶液を激しく (50-60 rpm) 約 0.1 ないし 1.0 時間かきまぜる。この溶液に更に水和アルミナ (アルコア C-331) 60 部をアルミナが完全に凝結するまで激しくかきまぜながら仕込み、得られた混合物

を更に約0.1ないし2時間攪しくかきまぜる。このかきまぜた混合物になお更に ϵ -ブチル パーオキシビレート0.04部及び ϵ -ブチル パーアセテート0.02部の重合開始剤混合物を仕込んで約0.01ないし0.5時間かきまぜ続けて攪し込み成形用混合物にする。この攪し込み成形用混合物を約10分間約25ないし30 psig の減圧にしておいた後で20×28×0.125インチのガラスセル型に仕込む。密閉した充てんした型を60℃に予熱してある空気循環式炉に入れて60℃において3時間加熱し、その後更に120℃において2時間そしてその後最終的に緩かに(60分間に10℃で)70℃ないし80℃にまで冷却し、そこで型をはずして生成物シートを単離する。

33

表 III

| 実験 番号 | アクリル系 重合体 | ブルックフィールド | | | 曲げ強度 | | |
|----------|---|-----------|--------|------------|-------------|-------------------------------|------------------|
| | | 粘度 (cps) | | 残留単 量体% | 応力 (psi) | 弾性率 (psi×10 ⁶) | 仕事 (in. lbs.) |
| | | 60 rpm | 6 rpm | | | | |
| 20 | 8.8 MMA/EA 99/1 比較例 | 3000 | 9600 | - | 8521 | 1.222 | 15.50 |
| 21 | 6.0 MMA/EA 99/1 比較例 | 850 | 3500 | 0.29 | 8427 | 1.212 | 16.76 |
| 22 | 8.0 MMA/BA 55/45 比較例 | 480 | 1000 | 0.19 | 6472 | 1.223 | 6.15 |
| 23 | 10.0 BMA/MMA/MAA 61.5/38.5/0.5 | 640 | 1700 | 0.21 | 6367 | 1.100 | 6.58 |
| 24 | 6.0 MMA/EA 99/1 2.0 MMA/EA/MAA 83.2/12.3/2.0 比較例 | 810 | 2040 | 0.21 | 8338 | 1.229 | 11.12 |
| 25 | 4.0 MMA/EA 99/1 5.0 MMA/EA/MAA 83.2/12.3/2.0 比較例 | 570 | 1400 | 0.23 | 6940 | 1.088 | 11.95 |
| 26 | 12.0 MMA/EA/MAA 83.2/12.3/2.0 | 550 | 750 | - | 5597 | 1.156 | 6.39 |
| 27 | 6.8 MMA/EA/MAA 84.3/12.6/2.0 | 302 | 575 | 0.21 | 8305 | 1.212 | 17.13 |
| 28 | 10.9 MMA/EA 99/1 比較例 | 5200 | 11,500 | 0.31 | 7940 | 1.218 | 25.59 |
| 29 | 5.4 MMA/EA 99/1 3.2 Polyester 比較例 | 7300 | 18,000 | 0.33 | 6058 | 0.982 | 15.77 |
| 30 | 6.5 Polyester 比較例 | 10,000 | 20,000 | 0.35 | 5391 | 0.769 | - |

(34)

実施例 31

次のようにして垂直式密閉セル流し込み成形のあと155分急速サイクル硬化法によつて72×96×0.125インチの充てん剤含有シートを製造する。適当なかきませ用容器にMMA単量体33.20部を仕込み、その仕込んだものを約20ないし30rpmでかきませ、その後この溶液に重合体(MMA/E A/M A A=84.3/12.6/2.0)6.80部、BGDMA 0.20部、ステアリン酸0.20部、レシチン0.12部、テルピノレン0.002部及びチヌピン^④P 0.1部を仕込みそして得られた混合物を激しく(50ないし60rpm)約0.1ないし1.0時間かきませる。この溶液に水和アルミナ(アルコアC-331)60部を更に仕込んでそのアルミナが十分に混るまで激しくかきませる。得られた混合物を均一に分布させるために約0.1ないし0.5時間更に激しくかきませる。この混合物になおアセチルパーオキシド0.025部及びヒ-ブチルパーアセート0.02部の重合開始剤混合物を更に仕込みそ

35

溶液、フェノール5%水溶液、尿素6.6%水溶液及び凝厚クロソックス(Clorsoc)に対して優れた抵抗性を発揮する。

表 IV

1) 引火性

a) ASTM E-84 トンネル試験¹

| | |
|--------|----------|
| 炎の伝播速度 | 70 (II級) |
| 煙密度 | 20 |

b) ASTM E-162 輻射線パネル試験

| | |
|-------------|----|
| フレイム インデックス | 15 |
|-------------|----|

c) 炭素 インデックス

39

d) 煙密度 (R 4 H P - 1 4 8 D)

| | |
|--------|-----|
| 最大密度、% | 1.0 |
|--------|-----|

e) NBS スモーク チャンバー

| | |
|------|--------|
| 最大密度 | 1 - 12 |
|------|--------|

f) ルーム コーナー(Room Corner)

試験^② 優秀

2) 比重

1.698

3) ロック ウェル 硬度

M - 80

4) アイゾット衝撃強度、ノッチ付(フートボンド)

0.3

37

特開昭54-10394(11)

してその得られた流し込み成形用混合物を更に約0.1ないし0.5時間かきませる。その流し込み成形用混合物をそれにとり込められた抑発性ガス類を除去するために約0.15時間約25ないし30psigの減圧にしておき、そしてその後で72×96×0.125インチのガラスセル型に仕込む。その密閉した型を155分サイクル急速硬化にかけるが、それは155分間のうちに流し込んだ型を約1,000psigの初圧から2,000psigにまで50℃から120℃にまで加熱してからその後大気圧にまで降圧させて80℃にまで冷却するにまかせる。それから型を取りはずして充てん剤含有アクリル系シート生成物を単離する。この生成物シートの物理的性質を表IVに示してある。このシートは又よごれ(例えばクレヨン、液体靴磨、^③染料、^④粗茶、^⑤インキ、^⑥口紅、^⑦コービー、^⑧酒類、^⑨家庭用消毒剤及び家具用みがき剤[エアロゾル スプレー])及び薬品類[ナフサ、エチルアルコール、アミルアセテート、トルエン、ベンゼン、ラッカー用シンナー、エチルアセテート、過酸化水素3%水

36

5) 引張特性 (ASTM D-638-68), 0.2"/分

| | |
|-------------|-----------|
| 破断点応力 (psi) | 7,300 |
| 弾性率 (psi) | 1,400,000 |

6) 曲げ特性 (ASTM D-790-66 0.1"/分)

| | |
|-------------|-----------|
| 破断点応力 (psi) | 7,300 |
| 弾性率 (psi) | 1,200,000 |

7) タワミ温度(荷重) (ASTM D-648-61)

| | |
|-------------|-----|
| 264 psi, °F | 212 |
| 264 psi, °C | 100 |

8) 衛生陶器に対する汚れ試験*

| | |
|------------------------|----|
| ANSI Z 124.1 (1974年標準) | 合格 |
| IAPMO (1972年標準) - 汚れ | 合格 |
| 薬品類 | 合格 |
| 燃えるタバコ | 合格 |

9) 水分吸収 (ASTM D-570)

| | |
|----------------|------|
| 重量%増加、23℃、24時間 | 0.06 |
| 7日間 | 0.16 |

(1) アスベスト/セメント ボードに海綿を被せる。

(2) 標準壁ボード上に2枚の8'×8'壁及び

38

8' x 8' 天井パネル使用。

燃焼炉、32ガロン ポリエチレン屑カンの中に6ポンド プラスチック板複ミルク用ボール箱。

*クレヨン、インキ、液体乾墨、口紅、染髪剤、ヨウ素、マーキュロクローム、紅茶、コーヒー、ビートジュース、染料、酒類、家庭用消毒剤、及び家具みがき用(エアロゾル)スプレー剤、ナフサ、エチルアルコール、エチル アセテート、アミル アセテート、トルエン、ベンゼン、ラッカー シンナー、アセトン、クロロツクス、濃厚液、過酸化水素3%水溶液、フェノール5%水溶液、尿素6%水溶液、又は家庭用アンモニア10%水溶液、と接触しても充てん剤含有アクリル系シートに何等永久的損傷を与えない。

代理人 浅 村 皓
外 4 名

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.